La stabilisation de la matière colorante des vins rouges : impact positif de l'ajout d'un tannin "100 % raisin" de faible degré de polymérisation (Degré de polymérisation moyen ou Dpm ≤ 3).

par Christophe Morge
Oenofrance, Parc d'activités d'Aliénor, rue La Motte Picquet - 33300 Bordeaux

Résumé : La stabilisation de la couleur lors de l'élaboration des vins rouges est une étape clef de la vinification. En effet, tout l'art du vinificateur est d'extraire un maximum de couleur et une proportion suffisante de tannin pour stabiliser celle-ci et donner le corps du vin. Si cette étape peut sembler aisée les bonnes années (maturités phénolique et technologique idéales), celle-ci peut rapidement devenir problématique lors de mauvais millésimes (état sanitaire et maturité insatisfaisants) et conduire le vinificateur à faire le choix d'une macération courte souvent synonyme de vins à couleur peu soutenue et de structure légère. L'utilisation de tannin œnologique peut s'avérer être une solution de premier choix pour maintenir une qualité optimale du vin même les années difficiles. Cet article vise dans un premier temps à rappeler les connaissances en chimie des polyphénols nécessaires à la compréhension des phénomènes de stabilisation de la couleur. Dans un second temps, il présente les résultats d'essais de stabilisation de la couleur de vins rouges après utilisation d'un tannin de raisin pure de faible degré de polymérisation spécifiquement développer pour interagir avec les polyphénols du vin (anthocyanes et tannins).

***Abstract**: Color stabilization during red wine production is a key step in the vinification process. Indeed, extracting a maximum of color and a sufficient amount of tannins to stabilize it and provide body to the wines is quite an art. While this step might seem simple during good years (perfect phenolic and technological maturities), it can rapidly become problematic with poor harvests (insufficient sanitary and maturity) and the winemaker may have to carry out a short maceration, which often means weak colored wines with light structure. The utilization of enological tannins can be a first choice solution in order to ensure optimum wine quality even during difficult years. This article first recapitulates the chemistry knowledge on polyphenols necessary to understand color stabilization phenomena. It also presents results obtained from color stabilization trials carried out with red wines after utilization of a pure grape tannin with a low degree of polymerization, which was specifically developed to interact with wine polyphenols (anthocyanins and tannins).*

Introduction

La stabilisation de la couleur dans les vins rouges est capitale et va de pair avec une bonne maîtrise de l'extraction des tannins.
Néanmoins, le vinificateur se trouve confronté à des paramètres extérieurs qu'il ne maîtrise pas toujours : richesse plus ou moins importante de certains cépages en anthocyanes, caprices climatiques conduisant à des maturités phénoliques insatisfaisantes, présence de pourriture, etc. Ceci conduit souvent l'élaborateur à faire un compromis entre couleur, structure tannique et arômes, pas toujours en adéquation avec la qualité habituelle de ses vins.
Dans ces conditions, l'utilisation de tannins œnologiques de raisins peut s'avérer un outil de premier choix pour stabiliser la couleur, encore faut-il utiliser le tannin de raisin adéquat.

Nous nous proposons dans cette étude de revenir sur quelques notions de chimie structurales des anthocyanes et des tannins de raisin afin de bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans la stabilisation de la couleur.
Dans un deuxième temps, nous présenterons des résultats d'expérimentations menées sur le terrain en vue d'étudier la stabilisation de la couleur par un tannin de raisin particulier : l'Oenotannin® Perfect.

1. Rappels théoriques sur la structure des anthocyanes

Les anthocyanes sont les pigments colorés des raisins rouges essentiellement localisés dans les pellicules des raisins, toutefois dans certains cépages teinturiers, les anthocyanes se trouvent aussi dans la pulpe.
Les anthocyanes sont constituées de deux cycles phénoliques reliés par un hétérocycle contenant un atome d'oxygène chargé positivement appelé ion flavilium.
Les principales anthocyanes des vins et du raisin peuvent être classées en trois familles (***Figure 1***). En effet, selon le type de substitution en R1 et R2 de la structure principale nous trouvons 5 anthocyanines (A+ sur la ***Figure 1***).
Ces structures peuvent à leur tour être liées à 1 ou 2 glucoses (Gl sur la ***Figure 1***) pour former des anthocyanes 3-monoglucoside ou 3-5-diglucoside. À noter que l'augmentation du nombre d'unité glucose sur les anthocyanes s'accompagne d'une amélioration de leur stabilité.
Enfin, ces formes glycosylées peuvent être acylées par fixation sur les sucres d'acides coumarique, caféique ou acétique. On parle alors d'anthocyanes acylées.
L'anthocyane la plus communément retrouvée dans les raisins est la malvidine glycosylée, cependant chaque cépage possède sa propre composition.
La couleur d'un vin dépend de deux facteurs :
- La richesse en anthocyanes propre à chaque cépage, qui varie elle-même en fonction du millésime (de l'ordre de 100 mg/L pour le pinot, 1500 mg/L pour la syrah ou le cabernet-sauvignon (*Traité d'œnologie*, tome 2).
- La répartition des différentes formes d'anthocyanes citées ci-dessus. En effet, les anthocyanidines sont de couleur plutôt mauve et cela de façon d'autant plus intense que la substitution latérale R1 et R2 sera importante, à l'inverse les formes glycosylées ou acylées ont une couleur tirant sur le orange.

2. Rappels théoriques sur les différentes structures des tannins de raisin et de leurs réactivités

Dans les vins, les tannins naturellement présents ont un rôle important dans la structuration, mais aussi dans la stabilisation de la couleur. En effet, seuls les tannins de raisin peuvent former des liaisons covalentes avec les anthocyanes et ainsi donner des complexes stables dans le temps.
La structure des tannins de raisin est assez proche de la structure des anthocyanes, on retrouve la présence des deux cycles phénoliques

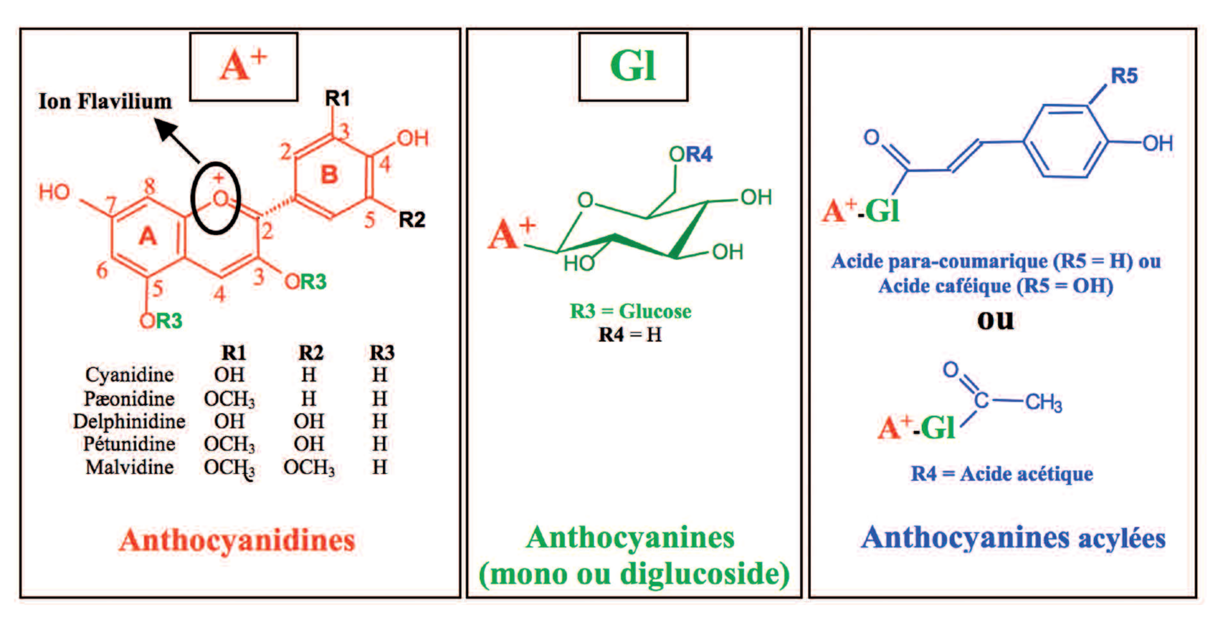


Figure 1 : *Structures des anthocyanes retrouvées dans les vins*

et de l'hétérocycle, à ceci près que l'on ne retrouve pas l'ion flavylium caractéristique des anthocyanes (***Figure 2***).
Ces tannins de raisin sont souvent appelés tannins condensés ou proanthocyanidiques, or cette dénomination correspond à une forme structurale particulière qui regroupe les tannins de raisin, mais aussi les tannins de bois exotique comme le mimosa ou le quebracho (***Figure 3***).
Bien que très proches, ces structures n'ont pas la même réactivité vis-à-vis des anthocyanes. En effet, la présence de la fonction hydroxyle OH (en rouge ***Figure 2***) en position 5 sur le cycle phénolique est essentielle pour la formation de liaisons covalentes avec les anthocyanes. À cette place, elle rend le cycle phénolique particulièrement réactif en créant sur les carbones 4, 6 et 8 du cycle des charges négatives qui permettront la réalisation de liaisons covalentes par attaque nucléophile sur les carbocations des anthocyanes ou des tannins de raisin.

Cette réaction permet la polymérisation des tannins de raisin entre eux, ainsi que les liaisons covalentes avec les anthocyanes (***Figure 4***). *A contrario*, l'absence de cette fonction hydroxyle (OH) en position 5 rend le cycle phénolique non réactif, ce qui explique que les tannins de bois exotique n'ont aucune action directe sur la stabilisation de la couleur. L'effet indirect de stabilisation des tannins de bois exotique sur les anthocyanes s'effectue, comme avec tous les tannins, par des réactions de co-pigmentation qui protègent ainsi les anthocyanes d'une destruction oxydative. Mais cette protection n'est pas durable. Quant à la réaction de stabilisation des anthocyanes par les tannins de raisin, durable dans le temps, elle est d'autant plus rapide que les tannins sont faiblement polymérisés. En effet, plus les tannins de raisin sont de masses moléculaires faibles et plus ceux-ci sont capables de réaliser des réactions de condensation entres eux ou avec des anthocyanes du vin (Kahn, 2006).

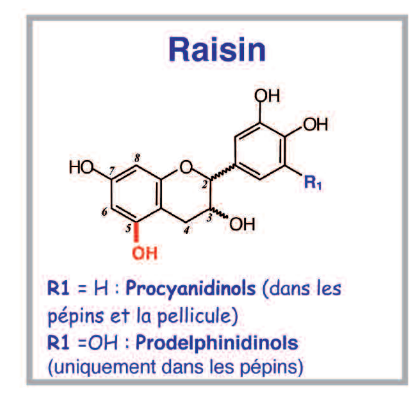


Figure 2 : *Structure des tannins de raisin*

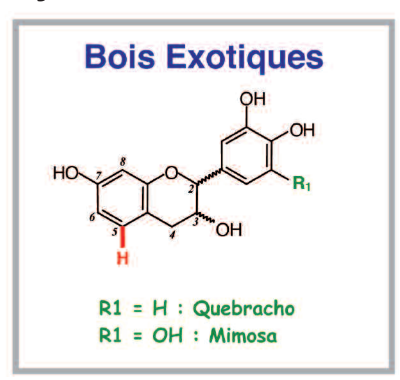


Figure 3 : *Structure des tannins de bois exotiques*

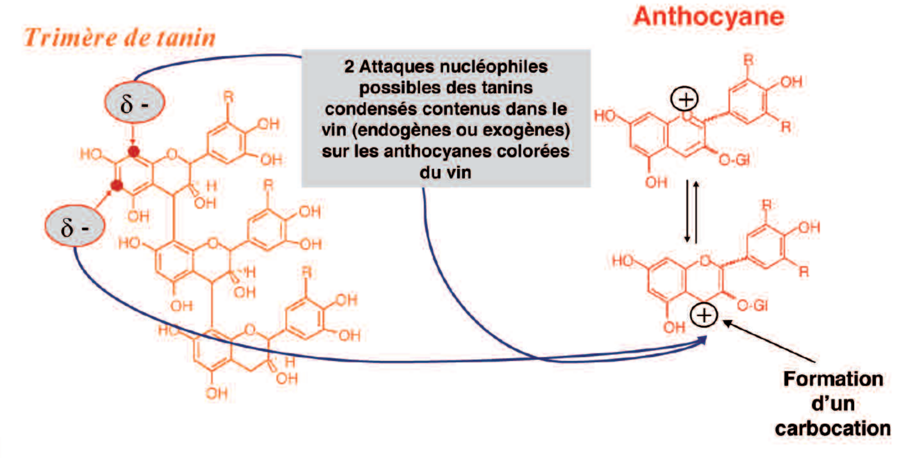


Figure 4 : *Réaction d'attaque nucléophile d'un trimère de tannin sur le carbocation formé sur une anthocyane*

	Témoin	Oenotannin® Initial 40 g/hl	Oenotannin® Perfect 40 g/hl
DO_{420}	3.475	3.735	3.835
DO_{520}	6.200	6.455	6.715
DO_{620}	1.455	1.575	1.565
Intensité colorante	11.1	11.8	12.1
Nuance	0.56	0.58	0.57

***Tableau 1** : Indices chromatiques à 12 mois d'un vin de tempranillo avec et sans ajout de tannins*

	Anthocyanes totales en mg/l	Anthocyanes libres en mg/l	Anthocyanes combinées en mg/l
Témoin	295	125	170
40 g/hl d'Oenotannin® Initialt	290	120	170
40 g/hl d'Oenotannin® Perfect	315	95	220

***Tableau 2** : Récapitulatif du dosage des anthocyanes libres, totales et combinés à 12 mois*

C'est en se fondant sur l'ensemble de ces propriétés qu'Oenofrance a développé une gamme de tannins "100 % raisin" de différents degrés de polymérisation (Kahn, 2005). Celui étudié par la suite est un tannin de raisin avec un faible degré de polymérisation (Dpm ≤ 3) spécifiquement développé pour stabiliser la matière colorante. Il s'agit de l'Oenotannin® Perfect.

3. Matériels et méthodes

Les essais ont été réalisés sur deux vins rouges : un pinot noir bourguignon et un tempranillo espagnol.
Les caractéristiques du pinot noir étaient les suivantes : degré acquis de 13,2 % V/V, pH de 3,51, acidité totale de 5,2 g/L H_2SO_4, acidité volatile de 0,26 g/L H_2SO_4 et un IPT (Indice de Polyphénols Totaux) de 80.
Les essais ont été réalisés sur des lots de 5 fûts homogènes (fûts de chênes de l'Allier de trois vins ayant subi une chauffe moyenne).
Les caractéristiques du tempranillo étaient les suivantes : degré acquis de 13,3 % V/V, pH de 3,41, acidité totale de 4,3 g/L H_2SO_4, acidité volatile de 0,13 g/L H_2SO_4 et un IPT de 53. Les essais ont été réalisés sur un volume de 50 hL par modalité.
Conformément au mode d'emploi du tannin, l'ajout a été réalisé à l'écoulage, ou juste après l'écoulage dans ces essais. En effet, l'apport doit être réalisé en phase liquide, le plus tôt possible après le pressurage, afin d'éviter la perte d'Oenotannin® Perfect, tannin très réactif, par fixation sur les matières solides de la vendange, et pour qu'il réagisse le plus tôt possible avec les anthocyanes libres afin de les stabiliser et d'évider leur dégradation par l'oxygène.
Plusieurs analyses ont été réalisées :

- L'intensité colorante (Glories, 1984), obtenue en additionnant les densités optiques à 420 nm (DO_{420}, jaune), 520 nm (DO_{520}, rouge) et 620 nm (DO_{620}, violet).
- La teinte (Sudraud, 1958), définie comme le rapport DO_{420} sur la DO_{520}.
- L'indice de gélatine (Glories, 1974 et 1978a), obtenu par un calcul faisant intervenir le dosage des tannins d'un vin témoin et celui du même vin ayant subi une clarification avec une quantité définie de gélatine soluble à froid à la concentration de 70 g/L. Cet indice reflète la réactivité des tannins du vin.
- Le dosage des anthocyanes totales selon le protocole de dosage des anthocyanes dans les vins rouges (P. Ribéreau Gayon et E. Stonestreet, 1965).
- Le dosage des anthocyanes libres en HPLC (C. Guerra, Thèse université Bordeaux II).

4. Mise en évidence en conditions pratiques de l'impact de l'ajout de tannins de raisin sur la préservation de la matière colorante, résultats des essais menés sur le terrain

Oenotannin® Perfect a été testé sur deux vins d'origines différentes avec le même objectif : stabiliser la couleur.
Ce tannin a été spécifiquement développé pour la stabilisation de la couleur et la structuration des vins. Faiblement polymérisé (Dpm ≤ 3), il permet la formation de liaisons covalentes avec les anthocyanes et les tannins endogènes des vins.
Pour montrer l'intérêt de ce tannin, nous avons comparé une modalité témoin sans tannisage avec une modalité tannisée avec Oenotannin Perfect et une autre tannisée avec un tannin de raisin présentant un haut degré de polymérisation (Dpm > 6), l'Oenotannin® Initial, développé pour pallier les manques de structures tanniques dans les vins. La dose de tannin utilisée dans ces essais a été fixée à 40 g/hL.
Dans un premier temps, nous avons constaté une intensité colorante plus importante sur le vin traité avec l'Oenotannin® Perfect (***Tableau 1***).
Le vin additionné d'Oenotannin® Initial a une position intermédiaire. Ces différences s'expliquent par une proportion plus importante d'anthocyanes combinées dans la modalité traitée avec l'Oenotannin® Perfect (***Tableau 2***).
Pour la modalité traitée avec l'Oenotannin® Initial, l'augmentation de l'intensité colorante par rapport au témoin s'explique par le phénomène de co-pigmentation. En effet, le tableau montre qu'il n'y a pas de différence significative entre le vin témoin et le vin traité avec l'Oenotannin® Initial pour les valeurs d'anthocyanes totales et d'anthocyanes libres. L'augmentation de l'intensité colorante observée avec l'Oenotannin® Initial n'est donc pas due à une réaction entre ce tannin et les anthocyanes du vin.
La quantification des anthocyanes combinées à 12 mois, obtenue par différence entre les anthocyanes totales et les anthocyanes libres pour chaque modalité, montre l'impact positif de l'Oentannin® Perfect sur la stabilisation durable des anthocyanes du vin.
En effet, nous avons avec l'Oenotannin® Perfect une concentration plus élevée en anthocyanes totales avec un pourcentage plus important d'anthocyanes combinées : 70 % dans le lot tannisé avec Oenotannin® Perfect contre un peu moins de 60 % pour les autres modalités. Cela se traduit directement par l'augmentation d'une unité de l'intensité colorante du vin considéré par rapport au témoin.
Le second essai concerne un vin de pinot noir de Bourgogne pour

lequel nous avons suivi dans le temps des paramètres simples tels que l'intensité colorante et l'indice de gélatine. Le suivi de l'intensité colorante dans le temps (***Figure 5***) montre une chute des valeurs mesurées au cours des 5 mois de l'essai. Cela s'explique par une destruction des anthocyanes (*Traité d'œnologie*, Tome 2).
Toutefois, on constate que les vins supplémentés en Oenotannin® Perfect conservent une intensité colorante supérieure au témoin à 5 mois qui s'explique par la stabilisation d'une partie des anthocyanes libres par l'Oenotannin® Perfect ajouté.
En parallèle, l'analyse de la teinte ne montre aucune différence entre les modalités supplémentées et le témoin.
Sur cet essai, l'impact de l'ajout d'Oenotannin® Perfect commence dès 20g/hL, il est flagrant à 30 g/hL, modalité où l'on gagne plus 1,4 unité d'intensité colorante par rapport au témoin.
D'autre part, le suivi de l'évolution de l'indice de gélatine (***Figure 6***) montre que l'Oenotannin® Perfect a un effet positif sur la structure du vin. En effet, l'indice de gélatine diminue d'autant plus que la dose de tannin ajoutée est importante. En réagissant avec les tannins endogènes du vin, l'Oenotannin® Perfect atténue leur astringence.
L'ensemble de ces résultats est cohérent avec les observations en milieu synthétique (Kahn, 2006). En effet, le faible degré de polymérisation (Dpm ≤ 3) de l'Oenotannin® Perfect le rend particulièrement réactif avec les anthocyanes et les tannins endogènes du vin, permettant ainsi une stabilisation durable de la couleur et une amélioration de la structure des vins (diminution de l'astringence ***Figure 6***).

Conclusions

Les résultats obtenus lors de ces expérimentations confirment les observations faites en laboratoire sur les propriétés de l'Oenotannin® Perfect (Kahn, 2006).
L'origine "100 % raisin", la pureté et le faible degré de polymérisation en font un tannin de premier choix pour les élaborateurs désireux de conserver la richesse polyphénolique de leurs vins.
La réactivité importante de l'Oenotannin® Perfect lui permet de réagir non seulement avec les anthocyanes, mais aussi avec les tannins endogènes du vin pour en affiner les qualités organoleptiques : plus de couleur tout en assurant une structure riche et souple.

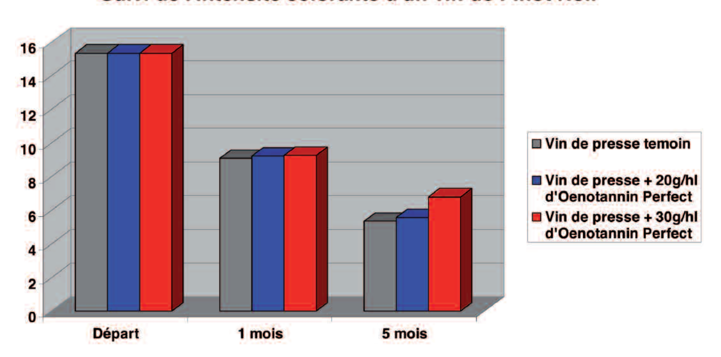


Figure 5 *: Suivi de l'intensité colorante sur pinot noir*

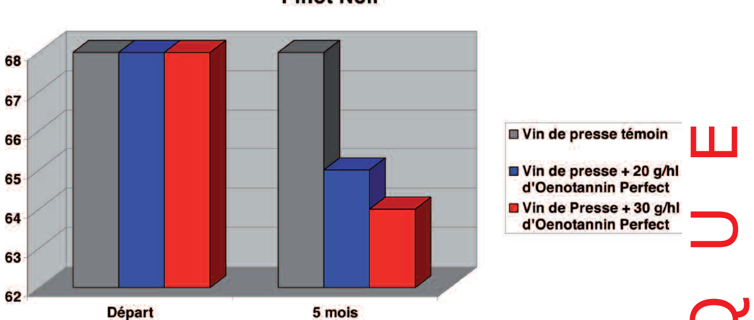


Figure 6 *: Suivi de l'indice de gélatine sur pinot noir*

Références bibliographiques

Y. Glories, 1974.
Conn. Vigne Vin, 8, p. 57

Y. Glories, 1978a.
Recherches sur la matière colorante des vins rouges.
Thèse de doctorat ès Sciences, université de Bordeaux II

Y. Glories, 1984.
Conn. Vigne Vin, 18, p. 253

C. Guerra.
Recherche sur les interactions Anthocyanes-Flavanols : Applications à l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges.
Thèse université Bordeaux II

N. Kahn, 2005.
Caractérisation des tanins de pépins de raisin : une diversité au sein des préparations commerciales.
La Revue Française d'Œnologie, N° 210

N. Kahn, 2006.
Mise en évidence de la stabilisation de la couleur par différents tannins de pépins de raisin.
Revue des Œnologues, N°118, p. 33

P. Ribéreau Gayon et E. Stonestreet, 1965.
Bulletin de la société chimique de France.
9, p. 2649-2652

P. Sudraud, 1958.
Ann. Technol. Agric., 7, p.203

Traité d'œnologie., 2004.
Les anthocyanes.
Tome II, 6.2.3, p.186, Dunod, Paris

Traité d'œnologie., 2004.
Les réactions de dégradation des anthocyanes.
Tome II, 6.3.3, p.199, Dunod, Paris